

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-344692  
(P2000-344692A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 7 C 17/16  
19/03

識別記号

F I  
C 0 7 C 17/16  
19/03

テーマコード (参考)

(21)出願番号 特願2000-149292(P2000-149292)  
 (22)出願日 平成12年5月22日(2000.5.22)  
 (31)優先権主張番号 09/323411  
 (32)優先日 平成11年6月1日(1999.6.1)  
 (33)優先権主張国 米国(US)

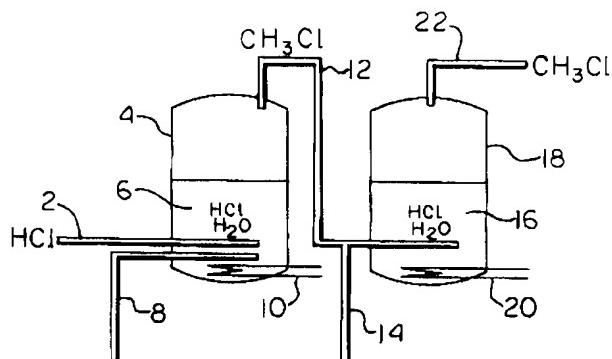
(71)出願人 590001418  
 ダウ・コーニング・コーポレーション  
 DOW CORNING CORPORATION  
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
 (番地なし)  
 (72)発明者 ロバート デニス クロウ  
 イギリス国シーエフ64 3エルエイ ウォー<sup>46</sup>  
 ルス ベナス アレキサン德拉 コート  
 (74)代理人 230000722  
 弁護士 ウオーレン・ジー・シミオール

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 塩化メチルの製造方法

## (57)【要約】

【課題】 塩化メチルの製造法を提供することである。  
 【解決手段】 その製造法は、少なくとも2つの部分に分割され、第1の部分が115°C~170°Cの範囲内の温度で第1の液体媒体の共存下においてプロセスに添加されたメタノールの60~95%を有する少なくとも理論量のメタノールと、塩化水素とを接触させて、塩化メチレンを含有するガス状混合体を生成する工程；前記ガス状混合体と第2のメタノール部分とを接触させて、100°C~160°Cの範囲内の温度で第2の液体媒体に添加する工程；及びその塩化メチレンを分離及び回収する工程から成る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程（A）～（C）から成ることを特徴とする塩化メチルの製造方法：

(A) 少なくとも2つの部分に分割され、第1の部分が115°C～170°Cの範囲内の温度で第1の液体媒体の共存下においてプロセスに添加されたメタノールの60～95%を有する少なくとも理論量のメタノールと、塩化水素とを接触させて、塩化メチレンを含有するガス状混合体を生成する工程；

(B) 前記ガス状混合体と第2のメタノール部分とを接触させて、100°C～160°Cの範囲内の温度で第2の液体媒体に添加する工程；及び

(C) その塩化メチレンを回収する工程。

【請求項2】 前記第1のメタノール部分が、プロセスに供給される前に、90°C～170°Cの範囲内の温度で予熱されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記液体媒体の濃度は、5～30重量%の塩化水素、1～10重量%のメタノール及び残り水であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記接触工程は、240～900kPaGの範囲内の圧力で、実施されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記プロセスは、連続法として実施されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 塩化水素1モル当たり理論的に過剰の1.2～1.6モルの範囲内のメタノールが存在することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 さらに、回収した塩化メチレンを硫酸と接触させる工程から成ることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記第2のメタノール部分が部分的に気化されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 下記の工程（A）～（C）から成ることを特徴とする塩化メチルの製造方法：

(A) 少なくとも2つの部分に分割され、第1の部分が115°C～170°Cの範囲内の温度で第1の液体媒体の共存下においてプロセスに添加されたメタノールの60～95%を有する少なくとも理論量のメタノールと、塩化水素酸とを接触させて、塩化メチレンを含有するガス状混合体を生成する工程；

(B) 前記ガス状混合体と第2のメタノール部分とを接触させて、100°C～160°Cの範囲内の温度で第2の液体媒体に添加する工程；及び

(C) その塩化メチレンを回収する工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業の利用分野】本発明は、少なくとも2つの部分に分割され、第1の部分が115°C～170°Cの範囲内の温度で第1の液体媒体の共存下においてプロセスに添加されたメタノールの60～95%を有する少なくとも理

論量のメタノールと、塩化水素とを接触させて、塩化メチレンを含有するガス状混合体を生成する工程；前記ガス状混合体と第2のメタノール部分とを接触させて、100°C～160°Cの範囲内の温度で第2の液体媒体に添加する工程；及びその塩化メチレンを分離及び回収する工程から成る塩化メチレンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】塩化水素とメタノールを接触させることによる塩化メチルの製造は、ガス相及び液相に触媒化法を用いて行われてきた。その上、多くの方法は、メタノールに対して過剰の塩化水素を使用して行われた結果、副生物として未反応の塩化水素及びジメチルエーテルを生じた。塩化水素の腐食性及び塩化水素の環境への排出という環境問題のために、未反応の塩化水素回収は時間と資本の増大するプロセスである。さらに、未反応の塩化水素は水と共に共沸混合物を生成して蒸留による分離を極めて困難にするために、未反応塩化水素の回収は困難である。塩化メチルからジメチルを回収する典型的な方法において、塩化メチルは濃硫酸と接触されて硫酸メチルで汚染された希硫酸流を生成する。希硫酸流の生成は、原料経費の増大の点で不経済である。ジメチルエーテルを含有する有害な硫酸の投棄は、同様に環境問題をもたらす。

【0003】米国特許第4,935,564号は、未反応のアルコール、未反応のハロゲン化水素、ハロゲン化アルキル及び水から成る混合物流が共流である栓流反応器において、ハロゲン化水素を理論的に過剰のアルコールと接触及び反応させることから成るハロゲン化アルキルの製造法を記載している。

【0004】米国特許第4,922,043号は、メタノール供給材料を複数の反応器に分割しながら塩化水素を第1の反応器に供給することによって、液相のメタノールの触媒的塩化水素処理による塩化メチルの製造法を記載している。その方法は、メタノールに対して理論量より過剰の塩化水素を使用し、かつ塩化水素回収装置を必要としている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、全ての塩化水素を第1の反応器に供給し、メタノール供給材料を多重反応器に分割することによって、第2の反応器へ供給されるメタノールを比例的に増し、かつ第1の反応器へのメタノールを比例的に減少させることによって、低レベルのジメチルエーテル副生物が実証されることを発見した。さらに、塩化水素に対して理論的に過剰量のメタノールの供給が、より高い塩化水素%の塩化メチルへの転化をもたらす。塩化メチルへの塩化水素転化%の増加は、塩化水素の回収及び再生のための加工工程を省く。ジメチルエーテル生成の減少は、硫酸の使用を少くし、かつ硫酸の使用に伴う環境問題及び廃棄コストを低減する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明により、少なくとも2つの部分に分割され、第1の部分が115°C～170°Cの範囲内の温度で第1の液体媒体の共存下においてプロセスに添加されたメタノールの60～95%を有する少なくとも理論量のメタノールと、塩化水素とを接触させて、塩化メチレンを含有するガス状混合体を生成する工程；前記ガス状混合体と第2のメタノール部分とを接触させて、100°C～160°Cの範囲内の温度で第2の液体媒体に添加する工程；及びその塩化メチレンを分離及び回収する工程から成る塩化メチレンの製造方法が提供される。

## 【0007】

【実施例】図1において、第1の液体媒体6を含有する第1の反応器4に無水の塩化水素ガス2が供給される。その塩化水素ガス2は、第1の液体媒体6の存在下で第1のメタノール部8と接触される。第1の反応器4は、加熱コイル10によって加熱されて塩化メチルを含有するガス状混合体12を生成する。そのガス状混合体12は、第1の反応器4から気相で回収されて、第2のメタノール部14と接触され、そして第1の反応器4と直列接続の第2の反応器18に含まれる第2の液体媒体16に供給される。大部分の塩化メチル22を含有するガス状混合体は第2の反応器18から回収され、次にその塩化メチルは従来の方法によって回収して精製される。

【0008】本法は、塩化水素との接触に適する加圧可能反応器で実施され、そしてバッチ法又は望ましくは連続法として実施される。本法は、例えば、連続攪拌タンク反応器、バブルーカラム反応器、又は栓流反応器で実施される。

【0009】その塩化水素は、無水のガスとして工程に供給することができる、そして塩化水素の全てがその工程に直ちに供給されることが望ましい。別の実施態様においては、塩化水素と水からなる水性塩酸を工程に供給することができる。その工程に利用されるメタノールは、液体であるが、通常の手段によって部分的に気化されて、大部分が気相で工程に供給されることが望ましい。そのメタノールは、工程に供給する前に90°C以上に予熱してメタノールの分散を助けて工程の温度を制御することが望ましい。メタノールは、工程に供給する前に90°C～170°Cの範囲内の温度に予熱することが最適である。工程に供給されるメタノールの量は、複数部に分割される、そして第1の部分は工程に添加されるメタノールの60%以上から成る。そのメタノールの量は2つの部分に分割して、第1の部分が工程に添加されるメタノール全量の60～90%から成ることが望ましい。メタノールの量は2つの部分に分割して、第1の部分が工程に添加されるメタノール全量の70～90%から成ることが最適である。

【0010】塩化水素と、少なくとも理論量のメタノー

ルとの接触は、メタノール、塩化水素及び水からなる第1の液体媒体（それは第1の反応器内で一定の濃度及びレベルに維持されることが望ましい）の存在下で行う。塩化水素とメタノールの接触は、第1の反応器において又は第1の反応器の底部近くで第1の液体媒体に塩化水素及び第1のメタノール部を添加して第1の液体媒体への分散を促進するように行う。第1の液体媒体の濃度は、典型的に5～30重量%塩化水素、1～10重量%メタノール及び残り水である。第1の液体媒体の濃度は、10～20重量%塩化水素及び3～7重量%メタノールが望ましい。

【0011】第1の液体媒体の存在下における塩化水素と第1のメタノール部との接触は115°C～170°Cの温度範囲内で行う。その温度は120°C～135°Cの温度範囲内が望ましい。その温度及び圧力は、第1の液体媒体からの塩化メチルを含有するガス状混合体を気化させ、かつ第1の液体媒体を一定レベルに維持するように維持される。その圧力は、240～900kPaGの範囲内が望ましいが、240～500kPaGの範囲内が最適である。

【0012】塩化メチル含有混合体の生成において、工程に添加される塩化水素の80～90%が塩化メチルに添加される。その塩化メチル含有混合体は、典型的に未反応の塩化水素、メタノール、副生物のジメチルエーテル及び水の一部を含有する。

【0013】その塩化メチル含有混合体は、第1の反応器から蒸気として回収され、第2のメタノール部と接触されて、第1の反応器に接続されている第2の反応器に保持されているメタノール、塩化水素及び水から成る第2の液体媒体に添加される。その第2のメタノール部は、ガス状混合体に含有されている未反応塩化水素と反応して、その未反応塩化水素は塩化メチルに添加される。第2の媒体において生成された水は、気化して第2の反応器から取り出される。本法の別の実施態様において、塩化メチルを含有するガス状混合体は、メタノール、塩化水素及び水から成る第2の液体媒体の共存下で第2のメタノール部と接触される。その第2のメタノール部は気相であって、部分的に気化するが、液体であることが望ましい。第1と第2の反応器は直列に接続することが望ましい。ガス状混合体及び第2のメタノール部は第2の反応器において又はその底部近くで第2の液体媒体に分散されることが望ましい。

【0014】塩化メチル含有ガス状混合体と第2のメタノール部との接触は、100°C～160°Cの範囲内の温度で行われる。その温度は110°C～125°Cの範囲内が望ましい。その温度及び圧力は、塩化メチル含有ガス状混合体及び第2の液体媒体からの未反応塩化水素、メタノール、副生物のジメチルエーテル及び水の部分を連続的に気化させるように維持され、それによって連続法を提供する。

【0015】本法において、塩化メチル含有ガス状混合物は塩化水素に対して少なくとも理論量のメタノールを有する。塩化水素1モル当たり1.2~1.6モルのメタノールの範囲で理論量より過剰であることが望ましい。塩化水素1モル当たり1.3~1.4モル過剰のメタノールが最適である。さらに、塩化水素に対して理論量より過剰のメタノールを供給すると、塩化水素の塩化メチルへの転化が著しく改善されることがわかった。第2反応器の後、工程に転化される塩化水素の98%以上が塩化メチルに転化される。

【0016】本法によって製造される塩化メチルの製造に対する時空収率は100~300kg/hr·m<sup>3</sup>の範囲内である。その時空収率は150~300kg/hr·m<sup>3</sup>の範囲内が望ましいが、300kg/hr·m<sup>3</sup>以上にすることができる。用語「時空収率」は単位時間当たり反応器の単位容積当たりの生産性と定義される。

【0017】塩化メチル含有ガス状混合物は、第2の反応器から取出される、そして少量の未反応の塩化水素、メタノール及び水を含有する。その塩化メチルは、例えば、未反応のメタノール、水及び塩化水素を凝縮させ、蒸留によって塩化メチルを回収することによってガス状混合物から分離及び回収される。その未反応のメタノールは液相から蒸留のような既知技術によって分離、回収できる、その回収されたメタノールは反応器に再循環される。分離によって得られる水を少量の塩化水素と共に廃棄できる。塩化メチルは、硫酸と接触させることによって精製して、圧縮及び冷却によって貯蔵用に液化できる。

【0018】技術的に既知の方法と異なり、塩化メタノールを製造するために塩化水素と液体媒体における少なくとも理論量のメタノールとの接触は、触媒の非存在下で行われる。

実験	MeOH					
	HC 1	MeOH	分割	比	HC 1 %	DME
1	3000	3600	88	1.36	99.5	11
2	3500	4200	86	1.36	99.3	9
3	3400	4080	83	1.36	99.3	8.3
4	3400	4080	82	1.36	99.3	8.0
5	3400	4080	80	1.36	99.2	7.8
6	3400	4080	78	1.36	99.1	7.5

#### 【0021】実施例2

第1の反応器に78~86%のメタノールを供給し、第2の反応器に14~22%のメタノールを供給することによって塩化メチルの製造を評価した。実施例1の方法を反復したが、表1に示すように第1及び第2の反応器に供給されるメタノールの量及び工程に供給される塩化水素及びメタノールを変えた。実験2~6の結果を表1に示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【0019】次の実施例は、本発明の説明のためのものであって、本特許請求の範囲を限定するものではない。

#### 【0020】実施例1

実験1では、110°Cの温度で無水塩化水素(3000kg/hr)及びメタノール3168kg/hr、及び部分的に気化したものが、水、塩化水素及びメタノールから成る第1の液体媒体を含有する連続反応器(第1の反応器)に供給された。第1の反応器の温度は130°Cに、そして第1の液体媒体上の圧力は280kPaGに維持された。第1の反応器は工程に供給されたメタノール全量の8%を含有した。オーバーヘッド蒸気として排出する塩化メチルを含有するガス状混合物は、432kg/hrの第2のメタノール部と接触されて、第1の反応器と直列に接続された第2の反応器に保持された第2の液体媒体に供給された。第2の反応器の温度は130°Cに、そしてその圧力は250kPaGに維持された。工程に供給されたメタノールのモル比は、塩化水素1モル当たり1.36モルのメタノールであった。第2の反応器を排出するガス状混合物は、ガスクロマトグラフィーによって分析して生成されるジメチルエーテルのレベルを測定した。そのガス状混合物の凝縮部は、塩基での従来の滴定によって分析して塩化水素含量を測定した。表1は、実験結果の要約を示し、無水塩化水素及びメタノールの供給量(kg/hr)、それらはそれぞれ「HC 1」と及び「MeOH」として示す; MeOH/HC 1のモル比は「比」として示す; 第1の反応器に供給されたMeOHの%は「MeOH分割」として示す; MeOHの1000kg当たり生成されたジメチルエーテルの量(kg)は、「DME」として示し、塩化メチルへ転化された塩化水素の%は、「HC 1 %」として示す。

#### 【表1】

【図1】 塩化メチルを製造する本発明法の一実施態様の略流れ図である。

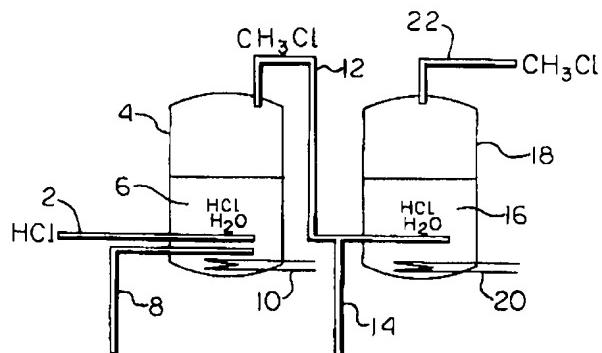
#### 【符号の説明】

- 2 塩化水素ガス
- 4 第1の反応器
- 6 第1の液体媒体
- 8 第1のメタノール部
- 10 加熱コイル
- 12 ガス混合体

14 第2のメタノール部  
16 第2の液体媒体  
18 第2の反応器

20 第2の加熱コイル  
22 塩化メチル含有ガス混合体

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ニール フィリップ ロバーツ  
イギリス国エヌピー6 1アールエフ サ  
ウス ウォールス グエント ニューポー  
ト カーレオン ホームファーム クレス  
セント 31



US00611153A

# United States Patent [19]

Crow et al.

[11] Patent Number: 6,111,153

[45] Date of Patent: Aug. 29, 2000

## [54] PROCESS FOR MANUFACTURING METHYL CHLORIDE

4,935,564 6/1990 Bunce et al. .... 570/258

[75] Inventors: **Robert Dennis Crow**, Penarth; **Neil Philip Roberts**, Gwent, both of United Kingdom*Primary Examiner*—Alan Siegel  
*Attorney, Agent, or Firm*—Melvin D. Fletcher[73] Assignees: **Dow Corning Corporation**, Midland, Mich.; **Dow Corning Limited**, South Glamorgan, United Kingdom

## [57] ABSTRACT

[21] Appl. No.: 09/323,411

A process for manufacturing methyl chloride. The process consists essentially of contacting hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and recovering the methyl chloride.

[22] Filed: Jun. 1, 1999

[51] Int. Cl.<sup>7</sup> C07C 17/00

[52] U.S. Cl. 570/258

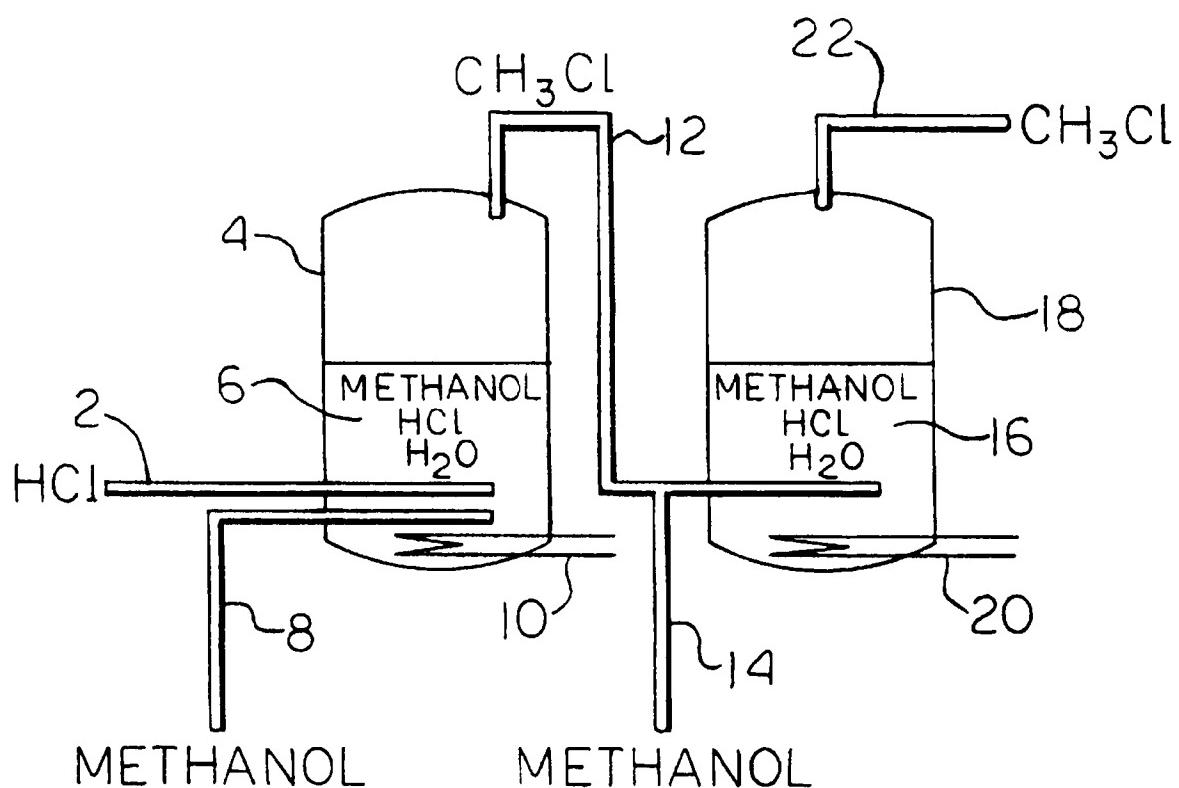
[58] Field of Search 570/258

## [56] References Cited

## U.S. PATENT DOCUMENTS

4,922,043 5/1990 Petrosky ..... 570/258

19 Claims, 1 Drawing Sheet

Fig. 1

# PROCESS FOR MANUFACTURING METHYL CHLORIDE

## BACKGROUND OF INVENTION

The present invention is a process for manufacturing methyl chloride. The process consists essentially of contacting hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and separating and recovering the methyl chloride.

The preparation of methyl chloride by contacting hydrogen chloride with methanol has been conducted using catalyzed processes in gas and liquid phases. Moreover, many processes are carried out using an excess of hydrogen chloride relative to methanol resulting in unreacted hydrogen chloride and dimethyl ether as a by-product. Due to the corrosive nature of hydrogen chloride and the ecological concerns of discharging hydrogen chloride into the environment, unreacted hydrogen chloride recovery is a time and capital intensive process. Furthermore, it is difficult to recover unreacted hydrogen chloride because it forms an azeotropic mixture with water which makes separation by distillation extremely difficult. In a typical process for removing dimethyl ether from methyl chloride, the methyl chloride is contacted with concentrated sulfuric acid producing a dilute sulfuric acid stream contaminated with methyl sulfates. Formation of the dilute sulfuric acid stream is wasteful in terms of greater raw material costs, and disposal of unwanted sulfuric acid containing dimethyl ether presents ecological concerns as well.

Bunce et al., U.S. Pat. No. 4,935,564, describe a process for preparing an alkyl halide from contacting and reacting a hydrogen halide with a stoichiometric excess of alcohol in a plug-flow reactor in which flow of a mixture comprising unreacted alcohol, unreacted hydrogen halide, the alkyl halide, and water is co-current.

Petrosky, U.S. Pat. No. 4,922,043, describes a process for making methyl chloride by catalytic hydrochlorination of methanol in the liquid phase by feeding hydrogen chloride into a first reactor while splitting methanol feed between or among the reactors. The process uses a stoichiometric excess of hydrogen chloride to methanol and requires a hydrogen chloride recovery system.

The present inventors have discovered that by feeding all the hydrogen chloride into a first reactor and splitting the methanol feed between multiple reactors, reduced levels of dimethyl ether by-product were demonstrated by proportionately increasing methanol fed to a second reactor and proportionately decreasing methanol to the first reactor. Furthermore, feeding a stoichiometric excess of methanol relative to hydrogen chloride results in a higher hydrogen chloride percentage conversion to methyl chloride. Increasing the hydrogen chloride conversion percentage to methyl chloride eliminates processing steps for hydrogen chloride recovery and recycle. Decreasing dimethyl ether formation reduces sulfuric acid use and the ecological concerns and disposal cost associated with sulfuric acid use.

## SUMMARY OF INVENTION

The present invention is a process for manufacturing methyl chloride. The process consists essentially of contact-

ing hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and recovering the methyl chloride.

## DESCRIPTION OF THE DRAWING

FIG. 1 is a representative schematic flow diagram of one embodiment for the present process for manufacturing methyl chloride. This representation is presented to be illustrative and is not to be construed as limiting the present process.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In FIG. 1, anhydrous hydrogen chloride gas 2 (HCl) is fed to first reactor 4 containing first liquid medium 6. The HCl 2 is contacted with first methanol portion 8 in the presence of first liquid medium 6. First reactor 4 is heated by heating coil 10 to form gaseous mixture 12 containing methyl chloride. Gaseous mixture 12 is withdrawn from first reactor 4 in the vapor phase and is contacted with second methanol portion 14 and fed to second liquid medium 16 contained in second reactor 18 connected in series with first reactor 4. Second reactor 18 is heated by heating coil 20. The gaseous mixture containing mostly methyl chloride 22 is withdrawn from second reactor 18 and then the methyl chloride is recovered and subsequently purified by conventional methods.

The present invention is a process for manufacturing methyl chloride. The process consists essentially of contacting hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and recovering the methyl chloride.

The present process may be run in any pressurizable reactor suitable for contact with hydrogen chloride. The process may be run as a batch process or preferably as a continuous process. The process may be run, for example, in a continuous stirred-tank reactor, a bubble-column reactor, or a plug-flow reactor.

The hydrogen chloride can be fed to the process as an anhydrous gas, and preferably all of the hydrogen chloride is fed to the process at once. In an alternative embodiment, aqueous hydrochloric acid comprising hydrogen chloride and water can be fed to the process. The methanol utilized in the process may be liquid, but is preferably partially vaporized by conventional means and fed to the process in a mostly gaseous phase. Preferably the methanol is preheated to a temperature above 90° C. before feeding it to the process to help disperse the methanol and control the temperature of the process. Most preferably the methanol is preheated to a temperature in the range of about 90° C. to 170° C. before being fed to the process. The amount of methanol fed to the process is split into multiple portions

with a first portion comprising greater than 60 percent of the methanol added to the process. Preferably, the amount of methanol is split into two portions with the first portion comprising about 60 to 95 percent of the total amount of methanol added to the process. Most preferably the amount of methanol is split into two portions with the first portion comprising about 70 to 90 percent of the total amount of methanol added to the process.

The contacting of the hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol is conducted in the presence of a first liquid medium comprising methanol, hydrogen chloride, and water which is preferably maintained at a constant concentration and level within the first reactor. It is preferable to effect the contact of the hydrogen chloride and methanol by adding the hydrogen chloride and first methanol portion in the first liquid medium at or near the bottom of the first reactor to increase dispersion into the first liquid medium. Typically the first liquid medium concentration is about 5 to 30 weight percent hydrogen chloride, one to 10 weight percent methanol and the remainder water. Preferably the first liquid medium concentration is about 10 to 20 weight percent hydrogen chloride and about 3 to 7 weight percent methanol.

The contacting of the hydrogen chloride with the first methanol portion in the presence of the first liquid medium is conducted within a temperature range of about 115° C. to 170° C. Preferably the temperature is within the range of about 120° C. to 135° C. The temperature and pressure are maintained to vaporize the gaseous mixture containing methyl chloride from the first liquid medium and to maintain the first liquid medium at a constant level. Preferably the pressure is in the range of about 240 to 900 kPaG. Most preferably the pressure is in range of about 240 to 500 kPaG.

In the formation of the gaseous mixture containing methyl chloride, about 80 to 90 percent of the hydrogen chloride added to the process is converted to methyl chloride. The gaseous mixture containing methyl chloride typically may contain a portion of unreacted hydrogen chloride, methanol, by-product dimethyl ether and water.

The gaseous mixture containing methyl chloride is withdrawn from the first reactor as a vapor, and contacted with the second methanol portion and added to a second liquid medium comprising methanol, hydrogen chloride, and water maintained in a second reactor connected to the first reactor. The second methanol portion reacts with the unreacted hydrogen chloride contained in the gaseous mixture and the unreacted hydrogen chloride is converted to additional methyl chloride. Water formed in the second medium is vaporized and withdrawn from the second reactor. In an alternative embodiment of the present process the gaseous mixture containing methyl chloride is contacted with the second methanol portion in the presence of a second liquid medium comprising methanol, hydrogen chloride, and water. The second methanol portion may be in a gaseous phase, and partially vaporized, but is preferably a liquid. Preferably the first and second reactors are connected in series. It is desirable that the gaseous mixture and the second methanol portion be dispersed through the second liquid medium at or near the bottom of the second reactor.

The contacting of the gaseous mixture containing methyl chloride with the second methanol portion is conducted at a temperature within the range of about 100° C. to 160° C. Preferably the temperature is within the range of about 110° C. to 125° C. The temperature and pressure are maintained to continuously vaporize the gaseous mixture containing methyl chloride and portions of unreacted hydrogen

chloride, methanol, by-product dimethyl ether, and water from the second liquid medium, thereby providing a continuous process.

In the present process the gaseous mixture containing methyl chloride has at least a stoichiometric amount of methanol to hydrogen chloride. Preferably, there is a stoichiometric excess in the range of 1.2 to 1.6 moles methanol per mole hydrogen chloride. Most preferably, there is an excess of 1.3 to 1.4 moles methanol per mole hydrogen chloride. Furthermore, it has been found that feeding a stoichiometric excess of methanol relative to hydrogen chloride significantly improves hydrogen chloride conversion to methyl chloride. After the second reactor, greater than 98 percent of the hydrogen chloride added to the process is converted to methyl chloride.

The space-time yield for the production of the methyl chloride produced by the present process is within the range of about 100 to 300 kg/hr.m<sup>3</sup>. Preferably, the space-time yield is within the range of about 150 to 300 kg/hr.m<sup>3</sup>, however the space-time yield could be in excess of 300 kg/hr.m<sup>3</sup>. The "space-time yield" is defined as the productivity per unit volume of the reactors per unit time.

The gaseous mixture containing methyl chloride is withdrawn from the second reactor and may contain small amounts of unreacted hydrogen chloride, methanol, water and by-product dimethyl ether. The methyl chloride may be separated and recovered from the gaseous mixture by, for instance, condensing out the unreacted methanol, water, and hydrogen chloride and recovering the methyl chloride by distillation. The unreacted methanol can be separated and recovered from the liquid phase by such known techniques as distillation, and the recovered methanol recycled to the reactors. The water resulting from the separation along with a small amount of hydrogen chloride can be discarded. The methyl chloride can be purified by contacting with sulfuric acid and liquefied for storage by compression and cooling.

Unlike processes known in the art, the contacting of the hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol in a liquid medium to produce methyl chloride is effected in the absence of a catalyst.

The following examples are provided to illustrate the present invention, the examples are not intended to limit the present claims.

#### EXAMPLE 1

For run 1, anhydrous hydrogen chloride (3000 kg/hr) and 3168 kg/hr of methanol at a temperature of about 110° C. and partially vaporized were fed into a continuous reactor (first reactor) containing a first liquid medium comprising water, hydrogen chloride and methanol. The first reactor temperature was maintained at about 130° C. and the pressure above the first liquid medium at about 280 kPaG. The first reactor contained about 88 percent of the total amount of methanol fed to the process. The gaseous mixture containing methyl chloride exiting as an overhead vapor was contacted with 432 kg/hr second methanol portion and then fed to a second liquid medium maintained in a second reactor connected in series with the first reactor. The second reactor temperature was maintained at about 117° C. and the pressure at 250 kPaG. The mole ratio of methanol fed to the process was about 1.36 moles methanol per mole hydrogen chloride. The gaseous mixture exiting the second reactor was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the level of dimethyl ether by-product produced. A condensed portion of the gaseous mixture was analyzed by conventional titration with a base to determine hydrogen chloride

content. Table 1 contains a summary of the run results, the anhydrous hydrogen chloride and methanol feed rates in kg/hr, which are designated as "HCl" and "MeOH", respectively; the MeOH to HCl mole ratio designated as "Ratio"; the percent MeOH fed to the first reactor designated as "MeOH Split"; the amount of dimethyl ether formed in kg of dimethyl ether per 1000 kg of MeCl designated as "DME"; and the percent hydrogen chloride converted to methyl chloride designated as "HCl %".

TABLE 1

Run	HCl	MeOH	MeOH Split	Ratio	HCl %	DME
1	3000	3600	88	1.36	99.5	11
2	3500	4200	86	1.36	99.3	9
3	3400	4080	83	1.36	99.3	8.3
4	3400	4080	82	1.36	99.3	8.0
5	3400	4080	80	1.36	99.2	7.8
6	3400	4080	78	1.36	99.1	7.5

## EXAMPLE 2

Evaluation to manufacture methyl chloride by feeding 78 to 86 percent of the methanol to the first reactor and 14 to 22 percent of the methanol to the second reactor. The procedure of Example 1 was repeated while varying the hydrogen chloride and methanol fed to the process and the amount of methanol fed to the first and second reactors as indicated in Table 1. The results from runs 2 to 6 are reported in Table 1.

We claim:

1. A process for manufacturing methyl chloride consisting essentially of:
  - (A) contacting hydrogen chloride with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and
  - (B) contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and
  - (C) recovering the methyl chloride.
2. A process according to claim 1, where the amount of methanol is split into multiple portions with the first portion comprising about 78 to 90 percent of the methanol added to the process.
3. A process according to claim 1, where the hydrogen chloride is contacted with at least a stoichiometric amount of methanol in the presence of the first liquid medium at a temperature in the range of about 120° C. to 135° C.
4. A process according to claim 1, where the gaseous mixture is contacted with the second methanol portion and added to the second liquid medium at a temperature in the range of about 110° C. to 125° C.
5. A process according to claim 1, where the first methanol portion is partially vaporized and fed to the process.

6. A process according to claim 1, where the first methanol portion is preheated to a temperature in the range of about 90° C. to 170° C. before being fed to the process.

7. A process according to claim 1, where the first and second liquid medium each comprises methanol, hydrogen chloride, and water.

8. A process according to claim 1, where the concentration of the first liquid medium is about 5 to 30 weight percent hydrogen chloride, one to 10 weight percent methanol and the remainder water.

9. A process according to claim 1, where the concentration of the first liquid medium is about 10 to 20 weight percent hydrogen chloride, and about 3 to 7 weight percent methanol and the remainder water.

10. A process according to claim 1, where the contacting is conducted at a pressure in the range of about 240 to 900 kPaG.

11. A process according to claim 1, where the contacting is conducted at a pressure in the range of about 240 to 500 kPaG.

12. A process according to claim 1, where the process is conducted as a continuous process.

13. A process according to claim 1, where there is a stoichiometric excess in the range of 1.2 to 1.6 moles methanol per mole hydrogen chloride.

14. A process according to claim 1, where there is a stoichiometric excess in the range of 1.3 to 1.4 moles methanol per mole hydrogen chloride.

15. A process according to claim 1, where the process has a space-time yield within a range of about 100 to 300 kg/hr.m<sup>3</sup>.

16. A process according to claim 1, where the process has a space-time yield within a range of about 150 to 300 kg/hr.m<sup>3</sup>.

17. A process according to claim 1, further comprising contacting the recovered methyl chloride with sulfuric acid.

18. A process according to claim 1, where the second methanol portion is partially vaporized.

19. A process for manufacturing methyl chloride consisting essentially of:

- (A) contacting aqueous hydrochloric acid with at least a stoichiometric amount of methanol split into at least two portions with a first portion comprising about 60 to 95 percent of the methanol added to the process in the presence of a first liquid medium at a temperature in the range of about 115° C. to 170° C. to form a gaseous mixture containing methyl chloride, and
- (B) contacting the gaseous mixture with a second methanol portion and adding to a second liquid medium at a temperature in the range of about 100° C. to 160° C., and
- (C) recovering the methyl chloride.

\* \* \* \* \*